

IPS(3)

TRANSPARENT LAMINATE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP10202776
Publication date: 1998-08-04
Inventor: KAMIDATE TAKAYOSHI; KOBAYASHI KOJI; KONDO TAKESHI
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
- international: **C03C17/34; C03C17/34;** (IPC1-7): B32B7/02; B01J35/02; B32B17/06; B60J1/00; B60J3/00; C03C17/34; C23C16/30; E06B9/24
- european: C03C17/34
Application number: JP19970013864 19970128
Priority number(s): JP19970013864 19970128

[Report a data error here](#)**Abstract of JP10202776**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a function of an optical catalyst which indicates optical characteristics being equal to those of ordinary glass or near thereto, and is non luster by a method wherein a specified refractive index of a transparent film indicates an intermediate refractive index between the refractive index of a semiconductor film having an optically activated function and that of a glass substrate. **SOLUTION:** A transparent laminate is composed of a glass substrate having a refractive index n_0 being a transparent film having a refractive index n_1 being an intermediate refractive index between a refractive index n_2 formed on the glass substrate and the refractive index n_0 , and a semi-conductive film having an optically activating function having the refractive index n_2 formed on the transparent film. The refractive index n_1 of the transparent film as an intermediate refractive index layer is 1.55 to 2.0. As the transparent film, respective films of aluminum oxide, tin oxide, indium oxide, zinc oxide, and siliconoxycarbide which are jointly equipped with an effect as an alkali diffusion preventive film (barrier film), or a film composed of components of two or more kind among those components are preferable.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-202776

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02 J
B 3 2 B 17/06		B 3 2 B 17/06
B 6 0 J 1/00		B 6 0 J 1/00 H
3/00		3/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-13864	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月28日	(72) 発明者	神立 孝良 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社生産技術研究所内
		(72) 発明者	小林 孝司 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社生産技術研究所内
		(72) 発明者	近藤 剛 三重県松阪市大町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(74) 代理人	弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 透明積層体及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 形状性よく、無光彩性を有し、光活性機能を備え、視認性に優れ、断熱性及導電性をも兼ね備えるガラス等の透明積層体を得る。

【解決手段】 ガラス基板と該ガラス基板上に形成した透明被膜と該透明被膜上に形成した光活性機能を有する半導体性被膜とから成る透明積層体であって、透明被膜の屈折率 n_1 が該光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板と該ガラス基板上に形成した透明被膜と該透明被膜上に形成した光活性機能を有する半導体性被膜とから成る透明積層体であって、透明被膜の屈折率 n_1 が該光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率であることを特徴とする透明積層体。

【請求項2】 透明被膜の屈折率 n_1 が、1.55以上2.0以下であることを特徴とする請求項1記載の透明積層体。

【請求項3】 透明被膜が、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化炭化珪素のうちの少なくとも1つを主成分とすることを特徴とする請求項1乃至2記載の透明積層体。

【請求項4】 透明被膜が、 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗 ρ を有する透明導電性被膜であることを特徴とする請求項1乃至3記載の透明積層体。

【請求項5】 透明被膜が、光活性機能を有する半導体性被膜側に透明被膜の屈折率 n_1 の値内にある屈折率 n_{1-2} を有する透明導電性被膜と、ガラス基板側に該透明導電性被膜の屈折率 n_{1-2} と該ガラス基板の屈折率 n_0 との間の屈折率 n_{1-1} を有する透明膜とからなる積層膜であることを特徴とする請求項1乃至4記載の透明積層体。

【請求項6】 透明導電性被膜が、弗素ドーパ酸化錫、錫ドーパ酸化インジウム、アルミドーパ酸化亜鉛の被膜であることを特徴とする請求項4乃至5記載の透明積層体。

【請求項7】 光活性機能を有する半導体性被膜が、アナターゼ型の酸化チタンを少なくとも含有する被膜であることを特徴とする請求項1乃至6記載の透明積層体。

【請求項8】 500℃以上750℃以下に加熱したガラス基板を移送する工程と、透明被膜を形成する金属元素の有機化合物またはハロゲン化合物または水素化合物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは／および乾燥空気または／および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、前記加熱したガラス基板表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率である屈折率 n_1 を持つ透明被膜を形成し、

次いで、光活性機能を有する金属元素の有機化合物またはハロゲン化合物または水素化合物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは／および乾燥空気または／および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、500℃以上700℃以下に加熱された状態で移送している該

透明被膜付きガラスの被膜表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、該光活性機能を有する屈折率 n_2 の半導体性被膜を形成することを特徴とする透明積層体の製法。

【請求項9】 光活性機能を有する金属元素の化合物が、チタニウムテトライソプロポキド、またはチタニウムテトライソプロポキドに0.01モル以上1.0モル以下のキレート物質を添加した物質であることを特徴とする請求項8記載の透明積層体の製法。

【請求項10】 キレート物質が、 β -ジケトン、 β -ケトン酸エステル、ジオールのうちの1種以上であるものであることを特徴とする請求項9記載の透明積層体の製法。

【請求項11】 500℃以上750℃以下の温度にあるガラス基板が、フロートガラス製造ライン上における、ティンバス内の最終トップロールから少なくとも5m下流の位置よりティンバス出口から7m下流の位置までの範囲にあり、該範囲内に2つ以上のチャンバーを設け、最上流側のチャンバーにおいて透明被膜を形成し、最下流側のチャンバーにおいて光活性機能を有する半導体性被膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項8乃至10記載の透明積層体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無光彩機能と光活性機能あるいは無光彩機能と光活性機能と導電性機能、さらには断熱機能等をも兼ね備え、視認性を確保し、平坦性や平滑性等形状性に優れた建築用窓ガラスはもちろん、車両用窓ガラス、船舶用または航空機用の窓ガラス等、各種ガラス物品に有用な透明積層体及びその製法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】光のエネルギーによって自由電子と正孔を生じ、電子が還元反応をまた正孔が酸化反応を引き起こす所謂光触媒物質としては、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 CdS 、 MoS_3 など多くの物質が知られている。なかでもアナターゼ型結晶を含む酸化チタンは化学的かつ機械的強度ならびに良好な光活性から色々な製品に採用されている。

【0003】しかしアナターゼ型酸化チタンの屈折率は約2.3～2.4と高く、これを透明ガラス基板、特に屈折率が約1.5程度であるフロートガラスの表面に被覆した場合、反射率は最高約40%以上となり、透明ガラスの外観を維持することができず、かつ光エネルギーの利用効率が低下する。

【0004】さらに、光活性機能を得る酸化チタンの膜厚は約0.3 μm 以上である〔現代化学、1996,8号,47頁〕ことから、該膜厚と屈折率においては反射光が油膜状の虹色を呈することが容易に想定される。

【0005】また、該酸化チタン膜は光の干渉により、赤や青、紫、緑等の美しい色を出し、防菌容器や飲料水の容器、金魚鉢あるいは花瓶などとして用いられだけでなく、装飾用あるいはオブジェとしても好適である〔特開平5-16277号公報〕が、透明な板ガラスの外観を維持する上では好ましくないことは言うまでもないし、またこのような面反射を持ったガラスを鏡に用いた場合、像が2重に映るなどの不具合がある。

【0006】また、これら光活性機能を有する商品の製造法としては、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OiPr)_4$ などからアナターゼ型に結晶化されたコロイド粒子を調整し、それをタイル〔特開平8-150197号公報〕またはガラス容器〔特開平7-275137号公報〕などに塗布し、該基材とともに焼成して焼結する方法が知られている。

【0007】しかし、酸化チタンのような高融点物質を焼結させるには高温が必要であるが、酸化チタンは約900℃以上ではルチル型結晶に変化し光活性が弱くなること、また基材に耐熱性が要求され、ソーダ石灰ガラスのように約750℃以上の温度では小さな力で形状が変化するものの上には十分に焼結された被膜が形成できない。したがって、基材と被膜の接合強度が弱い製品しか作れない。

【0008】これらから、基材と光半導体粒子層の間にバインダー層を設け、最下層の光半導体粒子をバインダー層内に埋設することが示されている〔特開平7-232080号公報〕が、該方法をガラス基板に適用すれば、ガラスの表面の平滑性を損ない、建物の窓や鏡などに使用される透明積層体を得ることは到底できない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、建築や交通機関の窓および鏡などに広く使用されているソーダ石灰ガラスを基板とし、該ガラスの表面に光活性半導体被膜をコートし、透明性や平坦性や平滑性を失うことなく、被膜していない通常のガラスと同等あるいは同等に近い光学特性を持ち、しかも無光彩色で光触媒の機能を持った透明積層体を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであり、ガラス基板と該ガラス基板上に形成した透明被膜と該透明被膜上に形成した光活性機能を有する半導体性被膜とから成る透明積層体であって、透明被膜の屈折率 n_1 が該光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率であることを特徴とする透明積層体。

【0011】透明被膜の屈折率 n_1 が、1.55以上2.0以下であることを特徴とする上述した透明積層体。透明被膜が、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化炭化珪素のうちの少なくとも1つを主成分とすることを特徴とする上述した透明積層体。

【0012】透明被膜が、 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗 ρ

を有する透明導電性被膜であることを特徴とする上述した透明積層体。透明被膜が、光活性機能を有する半導体性被膜側に透明被膜の屈折率 n_1 の値内にある屈折率 n_{1-2} を有する透明導電性被膜と、ガラス基板側に該透明導電性被膜の屈折率 n_{1-2} と該ガラス基板の屈折率 n_0 との間の屈折率 n_{1-1} を有する透明膜とからなる積層膜であることを特徴とする上述した透明積層体。

【0013】透明導電性被膜が、弗素ドーパ酸化錫、錫ドーパ酸化インジウム、アルミドーパ酸化亜鉛の被膜であることを特徴とする上述した透明積層体。光活性機能を有する半導体性被膜が、アナターゼ型の酸化チタンを少なくとも含有する被膜であることを特徴とする上述した透明積層体。

【0014】また、500℃以上750℃以下に加熱したガラス基板を移送する工程と、透明被膜を形成する金属元素の有機化合物またはハロゲン化物または水素化物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは／および乾燥空気または／および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、前記加熱したガラス基板表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率である屈折率 n_1 を持つ透明被膜を形成する。

【0015】次いで、光活性機能を有する金属元素の有機化合物またはハロゲン化物または水素化物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは／および乾燥空気または／および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、500℃以上700℃以下に加熱された状態で移送している該透明被膜付きガラスの被膜表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、該光活性機能を有する屈折率 n_2 の半導体性被膜を形成することを特徴とする透明積層体の製法。

【0016】光活性機能を有する金属元素の化合物が、チタニウムテトライソプロポキド、またはチタニウムテトライソプロポキドに0.01モル以上1.0モル以下のキレート物質を添加してなる物質であることを特徴とする上述した透明積層体の製法。

【0017】キレート物質が、 β -ジケトン、 β -ケトン酸エステル、ジオールのうちの1種以上であるものであることを特徴とする上述した透明積層体の製法。500℃以上750℃以下の温度にあるガラス基板が、フロート

ガラス製造ライン上における、ティンバス内の最終トップロールから少なくとも5m下流の位置よりティンバス出口から7m下流の位置までの範囲にあり、該範囲内に2つ以上のチャンバーを設け、最上流側のチャンバーにおいて透明被膜を形成し、最下流側のチャンバーにおいて光活性機能を有する半導体性被膜を形成するようにしたことを特徴とする上述した透明積層体の製法である。

【0018】

【発明の実施の形態】屈折率 n_0 を有するガラス基板と、該ガラス基板上に形成した屈折率 n_2 と屈折率 n_0 との間の中間屈折率である屈折率 n_1 を有する透明被膜と、該透明被膜上に形成した屈折率 n_2 を有する光活性機能を有する半導体性被膜とから成る透明積層体は、下記のように製造する。

【0019】500℃以上750℃以下に加熱したガラス基板に透明被膜を形成することとしたのは、フロートガラス製造ライン上において成膜する場合、僅かな力ではガラスの変形が起こり難く、かつ膜コーティング面との形状差が生じ難く、しかも膜コーティングにひび割れやシワが生じ難くなり、ガラス本来の透明性や平滑性が失われることなく膜コーティングすることができるガラス温度としては約750℃以下であり、より確かで好ましいガラス温度としては約730℃以下であるからである。

【0020】また、ソーダ石灰ガラスの透明性や平滑性を失うことなく再加熱処理したガラス表面に膜コーティングする場合、ガラスを支持した部材の凹凸等の跡がガラス表面に転写されて表面平滑性を維持し難くあるいは／および反り等の変形も発現し易くなるのを防ぐようにして膜コーティングすることができるガラス温度としては約650℃以下であり、より確かで好ましいガラス温度としては約620℃以下である。

【0021】一方、めさす膜強度を確保するためには膜コーティングするガラス温度としては約500℃以上であり、ソーダ石灰ガラスの歪み点である約520℃付近の温度域ではガラス内の温度差は製品に対し残留応力として残り易く、好ましいガラス温度としては約520℃以上であり、より確かでより好ましいガラス温度としては約540℃以上である。

【0022】また、フロートガラス製造ライン上において成膜する場合のガラス温度としては、好ましくは約520℃以上730℃以下、より好ましくは約540℃以上730℃以下である。また再加熱し成膜する場合のガラス温度としては、好ましくは約520℃以上650℃以下、より好ましくは約540℃以上620℃以下である。

【0023】フロートガラス製造ライン上において成膜する場合のガラス温度に対する位置としては、ティンバス内の最終トップロールの近傍には力が集中し、コーティング面の変形によるヒビ割れやシワが生じ易いため、最終トップロールから少なくとも約5m以上下流の領域から、均熱性の高いティンバスの出口から約7m下流ま

での領域が好ましい。

【0024】次いで、屈折率 n_0 が約1.5程度であるソーダ石灰ガラス（ガラス基板）の表面上に、光活性機能を発現する膜として、例えば膜厚が約100nm以上で屈折率 n_2 が約2.3～2.4であるアナターゼ型結晶酸化チタン被膜（光活性半導体被膜）を形成すれば約40%近い反射率となるとともに、反射光に干渉色が発生し、ガラス本来の透明な外観を維持することができない。これを解消するには、光活性半導体被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間にある中間屈折率膜層を、該ガラス基板と該半導体被膜との間に介在させることが有効である。そこで、該中間屈折率膜層としての屈折率 n_1 が1.55以上2.0以下である透明被膜を用いれば、上記条件が満たされる。

【0025】該透明被膜としては、上記した不快な反射光を低減できるだけでなく、さらに化学的に安定で機械的強度の高い、しかも特別にシリカ膜をコートする必要もなく、ソーダ石灰ガラス中のアルカリ成分（Na等）が半導体被膜層の中に拡散して光活性性能を低下させることを防ぐ働きをする所謂アルカリ拡散防止膜（バリア膜）としての効果も兼ね備える、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化炭化珪素の各膜、またはこれらの成分のうち2種以上の成分からなる膜が好ましい。

【0026】該透明被膜を形成する金属元素化合物としては、必要濃度（約0.1～10torr）の蒸気が得られる温度で安定であること、成膜反応に必要なガス成分と該温度のもとでその蒸気が安定であること、成膜可能なガラス表面温度域で速やかに（約5～100nm/秒）被膜が形成されること、ならびにガラス表面に供給した蒸気が効率よく（約10%以上）被膜になること等を備えるものである。

【0027】酸化アルミニウムであれば、原料金属化合物としては常温固体であるアルミニウムトリイソプロポキシド、またはアルミニウムトリアセチルアセトナートなどが挙げられる。これらの化合物を粉末状とし、ベンゼンやジクロルメタンなどの有機溶媒に溶解して定量ポンプで蒸発器に注ぎ込むと同時に蒸発器にキャリアーガスを通すことで蒸気を取り出すことで酸化アルミニウム被膜用反応ガスを得る。この際のキャリアーガスを不活性ガスとして後から酸素などの反応ガスを添加してもよいし、キャリアーガス中に予め反応ガスを添加してもよい。またアルコキシドの場合には、キャリアーガス中の水蒸気露点は十分に低く、好ましくは約-20℃以下に保つようにする。

【0028】さらにまた定量切り出し装置等によってキャリアーガスの流れの中に上記した粉末状化合物を投じ、キャリアーガスとともに加熱して蒸気とすることで酸化アルミニウム被膜用反応ガスを得る。

【0029】酸化錫であれば、原料化合物としては R_n

SnX_{4-n} (R:炭素が1~6のアルキル基、X:ハロゲン元素、主にCl)、例えば $(\text{CH}_3-)_4\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_3-)_2\text{SnCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9-)\text{SnCl}_3$ 、 SnCl_4 などが挙げられる。特に $(\text{C}_4\text{H}_9-)\text{SnCl}_3$ が好ましい。

【0030】この場合、得られた反応ガスに水蒸気を添加することで成膜速度と成膜効率を上げることができる。酸化インジウムあるいは酸化亜鉛であれば、各々の金属のアセチルアセトナートを用い、酸化アルミニウムの場合と同様の方法で反応ガスを得る。

【0031】酸化炭化珪素であれば、常温で気体であるシランガスに酸化剤として二酸化炭素を、反応抑制剤として不飽和炭化水素を添加することで反応ガスを得る。次に、該反応ガスを用い、中間屈折率膜層である透明被膜を成膜する方法としては、例えば有機金属溶液を用いた液体スプレー法、あるいは液体を超音波の力でミスト化して吹き付ける方法では、両方法ともガラス表面を急冷し製品に残留応力が残る易く、また金属化合物の粉末を気流に乗せて高温のガラス表面に吹き付ける方法では、被膜面に粉末が触れた跡が刷毛筋状に残る易く、しかも反応を促進または抑制するための助剤を有効に添加し難い等、これらいずれの方法とも満足な成膜法とはいえない。そこで、ガラス表面の冷却効果が小さい成膜法である所謂CVD法を採用することが好ましい。

【0032】前記再加熱したガラス基板による該CVD法であれば、先ず所望のサイズに切断したガラス基板を十分に洗浄し、清浄な空気によるカットナイフで完全に水切りし、搬送装置で加熱炉に該ガラス基板を投入する。続いて該ガラス基板は該加熱炉内を搬送される間に約650℃程度以下の温度まで加熱され、該加熱域の下流に設置されたCVDノズルの下を通過せしめる。

【0033】前記したようにして得た反応ガスを該CVDノズルに導入する。この際、反応ガスの性質に応じて配管とノズルの温度を適正に調節する必要があるとともに、反応ガスがノズル表面で反応することを防ぐ必要がある。該温度範囲としては約140~240℃程度である。

【0034】該CVDノズルのガラス基板との対面する面(一般には下面)には、ガラスの全巾に渡って移送方向を横切るよう、スリット巾が0.5~5mm±0.01mm程度のスリットが設けられ、反応ガスがスリットから定常的に吹き出るようになっている。吹き出し風速としては、反応ガスの性質と被膜品質によって調整するが、約1~15m/秒程度の範囲である。

【0035】吹き出しスリットから吹き出る反応ガスは、被膜の主成分金属元素の化合物、副成分金属元素の化合物、反応助剤(水蒸気、酸素、不飽和炭化水素、二酸化炭素、窒素酸化物、燐酸エステル、オゾンなど)、不活性ガスなど被膜形成に必要な成分は全て混合された一様なガスとすることが好ましい。

【0036】反応ガスは、ガラス基板の熱によって酸化物被膜となるだけでなく、気相中で酸化物になったり、

会合によって高分子化するなどの反応が共存する。これらの競合反応生成物は被膜のピンホールなどの欠陥の原因となるため、速やかに系外に排出する必要がある。排出口はガラス基板を移送する方向に沿って吹き出しスリットの上流側と下流側にそれぞれ設けるのが好ましく、その形状は吹き出しスリットと同様にガラス基板の全巾に渡って移送方向を横切る方向にスリット状に設けるのが好ましい。該両方の排出用スリットによる排気量は吹き出し量より多くする必要があり、好ましくは約2倍程度以上である。

【0037】また、反応ガスの中にアルミニウムトリイソプロポキシドのように水蒸気との反応性が高い成分を含む場合、上記排出用スリットのさらに外側に、乾燥空気または不活性ガスが吹き出す吹き出し用スリットを設け、大気と反応ガスの接触を断つようにするのが好ましい。この際、乾燥空気または不活性ガスの吹き出し量は排気量より多くする必要があり、好ましくは約2倍程度以上である。

【0038】すなわち、500℃以上750℃以下に加熱したガラス基板を膜厚に応じた一定の速度で移送する工程と、透明被膜を形成する金属元素の有機化合物またはハロゲン化合物または水素化合物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは/および乾燥空気または/および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、前記加熱したガラス基板表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、該光活性機能を有する半導体性被膜の屈折率 n_2 とガラス基板の屈折率 n_0 との間の中間屈折率である屈折率 n_1 を持つ透明被膜を形成する。

【0039】以上のようにして成膜した中間屈折率膜層としては、屈折率 n_1 が1.55以上2.0以下の透明被膜であるが、膜厚としては約50nm程度以上であることが好ましい。すなわち、光活性半導体膜層における内部の干渉によって反射が強調される光の波長に対し、該中間屈折率膜層の光学厚み(実測厚み×屈折率)が $1/4$ 、 $3/4$ 、 $5/4$ ・・・とすることが製品の透明感を高める上で最も効果的である。したがって、強調される光の波長が約400nmで中間屈折率膜層の屈折率が約2.0の場合、膜厚は $(400\text{nm} \div 2.0) \times (1/4) = 50\text{nm}$ であり、よって50nm以上の厚みが必要となり、強調される光の波長と中間屈折率膜層の屈折率によって適宜調整されることとなる。

【0040】さらにまた、中間屈折率膜層が、フッ素ドーパ酸化錫、錫ドーパ酸化インジウム、アルミドーパ酸化亜鉛などの透明導電性被膜であって、比抵抗 ρ が $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 以下であれば、光活性半導体膜と該透明導電性

被膜の機能を組み合わせた新たな用途が可能である。

【0041】これらの透明導電性被膜の屈折率 n_{1-2} は約1.8～2.0程度であり、前記透明被膜を透明導電性被膜と透明膜の2層にして、光活性機能を有する半導体性被膜側に透明被膜の屈折率 n_1 の値内にある屈折率 n_{1-2} を有する透明導電性被膜と、ガラス基板側に該透明導電性被膜の屈折率 n_{1-2} と該ガラス基板の屈折率 n_0 との間の屈折率 n_{1-1} を有する透明膜とからなる積層膜であるようにすれば、表面反射はさらに低くすることができる。この際、上記の工程を2回繰り返したまたは続いて、例えば酸化アルミニウム、次に透明導電性被膜を成膜すればよい。

【0042】次いで、ガラス基板上に中間屈折率膜層である透明被膜を形成した後、上記工程を以下のように続けて光活性半導体被膜を成膜する。該透明被膜付きガラス基板の温度が、約500～700℃程度、好ましくは約540～650℃程度、より好ましくは約560～650℃程度にある状態で、引き続きCVDノズル（第2のCVDノズル）の下を潜るよう透明被膜付きガラス基板を移送する。

【0043】光活性半導体被膜を形成する金属元素の化合物としては、前記必要濃度（約0.1～10torr）の蒸気を得られる温度でその物質が安定であること等4条件と同様にして選択される。

【0044】同物質が酸化チタンであれば、原料としてチタニウムテトライソプロポキシドが使用でき、該チタニウムテトライソプロポキシドは液体であるから、そのまま定量ポンプで蒸発器に注ぎ込み、蒸気はキャリアガス、乾燥空気等とともに前記したCVDノズルに導入される。使用するCVDノズルとしては、前述したと基本的に同様の構造でよい。この際、配管とCVDノズルにおける温度は前記したと同様に管理される。

【0045】該チタニウムテトライソプロポキシドは、大気中の湿気と反応し易く、CVDノズルには上記排出用スリットのさらに外側に、乾燥空気または不活性ガスが吹き出す吹き出し用スリットを設け、大気と反応ガスの接触を断つようにするのが好ましいが、これにはキレート配位子である β -ジケトン、 β -ケトン酸エステル、ジオールのうちの1種以上でなる物質を添加することで、具体的には β -ジケトンとしてはアセチルアセトン、 β -ケトン酸エステルとしてはアセト酢酸エチル、ジオールとしてはオクチレングリコール〔協和発酵（株）製、2-エチル、1,3-ヘキサジオール〕などが挙げられ、これらキレート剤をチタニウムテトライソプロポキシドに対し0.01モル以上、好ましくは約0.05モル以上添加することで、湿気との反応性を抑制することができる。添加量が多過ぎると成膜反応の速度が下がり、アナターゼ型結晶を示すX線回折のピークが不鮮明になるので、約1モル程度以下とするのが好ましい。

【0046】また、光活性半導体被膜を成膜した後におけるガラス基板の温度が、約520℃以下であれば、約54

0℃以上まで再加熱してから冷却するのが、製品に応力を残さないためにも好ましい。しかしガラス基板のサイズによっては必ずしも必要ではない。

【0047】すなわち、光活性機能を有する金属元素の有機化合物またはハロゲン化合物または水素化合物またはそれらの中間体のいずれかを選択して加熱して蒸気化する工程と、該蒸気を不活性ガスまたは／および乾燥空気または／および酸化反応を制御する反応助剤とともに混合し、得られた反応性ガスを吹き付け装置へ定量的に移送する工程と、500℃以上700℃以下に加熱された状態でかつ膜厚に応じた一定の速度で移送している該透明被膜付きガラスの被膜表面上にガラス基板の移送方向を横切る方向に設けられた吹き付け装置から前記反応性ガスを吹き付ける工程と、吹き付け反応後のガスと未反応のガスをガラス基板表面上から除去する工程とにより、該光活性機能を有する屈折率 n_2 の半導体性被膜を形成するさらに、フロートガラス製造ライン上においてCVD法によって透明積層体の積層膜を得るには、製板用ティンバス内の最終トップロールから少なくとも5m下流の位置で約750℃以下の温度域より、該ティンバス出口から7m下流の位置で約500℃以上の温度域までの間にCVDノズル装置を少なくとも2つ設置し、少なくとも最上流のCVDノズルにおいて中間屈折率膜層である透明被膜を成膜し、少なくとも最下流のCVDノズルにおいて光活性半導体性被膜を成膜することで積層膜を得る。

【0048】反応助剤としては、水蒸気、オゾン、酸化窒素等である。フロートガラス製造ラインにおける該CVD法で用いる透明被膜用反応ガスならびに光活性半導体性被膜用反応ガスについては、上述したガラス基板を再加熱した場合と基本的に同様に調製し製造されたものであり、CVDノズルの構造等その装置も基本的には同様のものである。なお、吹き出しスリットおよび排気スリットについてはガラスリボン巾より若干狭くするのが好ましい。

【0049】なお、例えば上述したような温度範囲において、酸化チタンのような高融点物質粒子を、ガラス表面上で焼結させることは難しく、例えできたとしても多孔質で透明性がない、しかもガラス基板との密着性の弱いものしか得られない。したがって、該フロートガラス製造ライン上において該温度範囲で、酸化チタン粒子を塗布し焼き付けることは好ましい方法ではない。

【0050】該フロートガラス製造ライン上においても、上述したガラス基板を再加熱した場合と基本的に同様の手順で被膜を積層すれば、該ガラス基板を再加熱した場合と同様の製品が得られるが、成膜後の徐冷過程でガラスリボンの反りなどの矯正が可能であること、あるいはガラス板が前後で連続し繋がって前後端がなくリボン状を呈し、CVDノズルとガラスリボンの間の気流が安定するため、該フロートガラス製造ライン上で製造した透明積層体の方が、ガラス基板の反り、ならびに積層膜

の均質性等が優れているものが得易い。

【0051】さらにまた、ガラス基板としては、建築用や自動車等車両用の窓ガラスとして市販されているソーダ石灰シリカ系ガラス、すなわち例えばクリア、ブルー、ブロンズ、グレーあるいはグリーンフロートガラス等である。また単板で使用できることはもとより、紫外線・熱線遮蔽ガラス、また複層あるいは合せガラスあるいは強化ガラスまたは強度アップガラス、曲げガラス等としても使用できることは言うまでもない。該ガラス基板の大きさや厚みを特に限定するものではないが、屈折率としては約1.5 前後程度が好ましい。

【0052】前述したとおり、本発明の透明積層体によれば、ガラス基板、特に市販されているソーダ石灰シリカ系ガラス成分組成である、例えばフロートガラスをガラス基板とし、最外面膜層に光活性機能を有する半導体被膜を成膜するに当たり、該光活性半導体被膜に対し触媒毒として働くソーダ石灰シリカ系ガラス成分組成中のアルカリ成分、特にNaイオン成分が光活性半導体被膜と接触するのを断つようにする機能と、さらに該光活性半導体被膜層内で発現する干渉色を中和する機能とを少なくとも兼ね備える透明被膜でなる下地層を設けたことにより、外観上違和感なく均一性を有し、透明で通常のガラスと同等か近似した光学特性を持ち、かつ光エネルギーを効率よく化学エネルギーに変換する機能を持った、しかも導電性や断熱性をも付与することが可能な透明積層体を、平坦性、平滑性あるいは曲率性等に悪影響を与えるようなこともなく、形状性と表面性を維持しつつ効率よく製造できる有用な透明積層体及びその製法を提供するものである。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0054】実施例1

アルミニウムトリイソプロポキシドの粉末〔 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ 、川研ファインケミカル（株）製；AIPD-PADM〕を粉体定量供給機〔大盛工業（株）；NPS-50〕により約3 g/分の割合で送り出し、約20nl〔ノルマルリットル〕/分の窒素気流中に添加し、内径約6 mmのステンレス配管で移送し、配管の外側から約200 °Cの熱媒体〔例えば、循環空気〕によって加熱し、前記アルミニウム化合物を気化した。これを約200 °Cに保持したまま、露点約-30°Cで温度約200 °Cの空気約10nlと混合し、第1の反応ガスを得た。

【0055】大きさ約500mm × 500mm で厚さが約3 mmのフロートガラス板（屈折率 n_0 = 約1.5）を移送コンベア付き加熱炉中を約1.5m/分の速度で搬送し、最高約620 °C程度まで加熱し、該加熱炉の後でガラス板搬送方向に対し直角にかつガラス板上約10mmの高さにセットした、巾約1 mmで長さ約500mm の反応ガス用吹き出しスリット

が下向きに切つてある CVDノズルの下を上記と同じ搬送速度でガラス板を潜らせ、該ガラス板の表面上に上記反応ガスを約1.2m/秒（ガス量と温度から推定）の吹き出し速度で吹き付けた。被膜形成後常温まで冷却した。

【0056】該 CVDノズルを潜った直後のガラス板の温度は、輻射温度計〔イルコン7000シリーズ〕で測定すると約 540°C程度であった。なお、上記CVD ノズルを備えるCVD 装置は、該CVD ノズルの反応ガス用吹き出しスリットの上流側と下流側に約15mm離れた位置に、該吹き出しスリットに平行にそれぞれ巾約1 mmで長さ約500mm の排気スリットを設け、該排気スリットから合計約80nl/分で排気した。また、該排気スリットと平行にその両外側約5 mmの所に巾約2 mmで長さ約500mm の空気用吹き出しスリットが設けられ、該吹き出しスリットから露点約-20°Cで温度約200 °Cの空気を約 200nl/分の割合で吹き出させた。また、中央の反応ガス用吹き出しスリットの近傍には、約190 °Cの熱媒体〔松村石油（株）製、バーレルサーム200〕が約10l（リットル）/分程度中を流れているオイル配管が反応ガスには触れないように取り付けられている。

【0057】得られた Al_2O_3 膜付きガラス板を、分光光度計〔U 4000型、日立製作所製〕で波長380 ~1500nmにおける透過率、膜面側とガラス面側の反射率を測定し、光学理論に基づくシュミレーションによって屈折率 n_1 と膜厚 d_1 を求めたところ、屈折率 n_1 が約1.62、膜厚 d_1 が約80nmであった。

【0058】なお、X線回折装置〔RINT1500；理学電気（株）製〕に掛けたところ、結晶の存在を示すピークは見出せなかった。次に、チタニウムテトライソプロポキシド〔 $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ 、キシダ化学（株）製〕に0.05モルのオクチレングリコール（2エチル-1,3, ヘキサジオール）を添加した溶液を定量ポンプ〔イワキハイセラポンプ〕で約5 ml/分の割合で約200°Cに加熱されたステンレス製密封容器（蒸発器）に注入した。該容器には、別に露点約-60°Cで温度約200 °Cの窒素ガスが約10nl/分の割合で通してあり、出口側で約20nl/分の割合で露点約-30°Cで温度約200 °Cの空気と混合し、第2の反応ガスを得た。

【0059】前記第1の反応ガスでの成膜と同様に、加熱され搬送されている Al_2O_3 膜付きガラス板の Al_2O_3 膜表面上に、該第2の反応ガスを前記 CVDノズルから吹き付けた。 TiO_2 膜を被膜形成後常温まで冷却した。

【0060】得られた $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜付きガラス板において、該積層膜を局部的に、金属クロムと塩酸でエッチングし、該積層膜面とガラス面の段差を表面粗さ計〔Si oan社製、DEKTA 3030〕で測定したところ、全膜厚（ $d_1 + d_2$ ）は約220nm であった。また、 TiO_2 膜を前記X線回折装置に掛けたところ、アナターゼ型の結晶のピークが確認された。また、 TiO_2 膜の屈折率 n_2 は分光測定データから求めると約2.3 程度であった。

【0061】さらに、該 TiO_2 (140nm) / Al_2O_3 (80nm) 膜付きガラス板の TiO_2 被膜面上に、ヘイズ値測定器〔日電色工業(株)製、NDH-20D〕で測定したヘイズ値が約3%となるようにステアリン酸を塗布し、500Wの高圧水銀灯で該ステアリン酸膜面に照射したところ、約20分間後にはヘイズ値が1%以下に減少し、光のエネルギーで有機物を分解する機能の存在が確認された。

【0062】また、該 TiO_2 / Al_2O_3 膜付きガラス板である透明積層体について、前記分光光度計による測定とJIS Z 8722及びJIS R 3106又はJIS Z 8701により求めたところ、膜面側の可視光反射率(波長380nm ~ 780nm)は約22%、可視光透過率(波長380nm ~ 780nm)は約70%、可視光透過の主波長は約520nm、刺激純度は約7.2%であった。また、前記ヘイズ値測定器によるヘイズ値は約0.2%であった。さらに、外観はやや反射率が高めであるものの、透明でクリアなものであって、住宅や車輦等の窓などに使用できるものであった。

【0063】しかも、JIS R 3221およびJIS R 3212に準拠する耐久試験の結果、該透明積層体における可視光線透過率の変化が耐候性で約0.3%、耐摩耗性でA類約3.7%、B類約2.2%、耐酸性で約1.2%、耐アルカリ性で約2.1%といずれの試験にも合格するものであった。

【0064】実施例2

実施例1の Al_2O_3 膜に変えてフッ素ドーパ酸化錫(F-Sn O_2)膜を用いた以外、実施例1と同様に成膜した。

【0065】フッ素ドーパ酸化錫(F-Sn O_2)膜は、先ず、モノブチルトリクロロ錫80wt%、酸性フッ化アンモニウム5wt%、エチルアルコール10wt%、純水5wt%の溶液を前記した定量ポンプで3ml/分の割合で前記蒸発器に注入した。次に該蒸発器に通ずガスと混合空気ならびに管理温度は実施例1と同様にして反応ガスを得、該反応ガスを前記したCVD ノズルに導入し、実施例1と同様に加熱した搬送ガラス板表面上に吹き付け成膜した。

【0066】得られたF-Sn O_2 膜付きガラス板において、実施例1と同様にして屈折率と膜厚を測定し求めたところ、屈折率 n_1 は約1.87、膜厚 d_1 は約230nmであった。また、表面抵抗計〔ロレスタ;三菱油化(株)製〕を用い、表面抵抗値を測定したところ、表面抵抗値は約30 Ω /□であった。

【0067】次いで、該F-Sn O_2 膜付きガラス板を再度加熱炉に通し、実施例1と同様にして、酸化チタン膜を成膜した。実施例1と同様の方法で測定し求めたところ、両膜の合計膜厚は約360nmであった。さらに TiO_2 膜のX線回折によって、アナターゼ型結晶を含むことを確認することができた。また、 TiO_2 膜の屈折率 n_2 は分光測定から求めると約2.35程度であった。

【0068】得られた TiO_2 膜(160nm) / F-Sn O_2 膜(200nm)付きガラス板について、実施例1と同様に、前記分光光度計による測定とJIS Z 8722及びJIS R 3106又はJIS Z 8701により求めたところ、膜面側の可視光反射率は

約16%、可視光透過率は約74%、可視光透過の主波長は約420nm、刺激純度は約6%であった。また、前記ヘイズ値測定器によるヘイズ値は約0.3%であった。また、反射光はややブルー色調であるものの透明な外観を呈するものであり、十分に住宅や車輦の窓等に使用できるものであった。

【0069】さらに、該積層膜付きガラス板の TiO_2 膜面を内側にし、一側面に用いた水槽を作製し、該水槽内にエチルアルコール10wt%を含む水酸化ナトリウム0.1Nの水溶液を満たし、該積層膜付きガラス板の外部側から500W高圧水銀灯を照射した。この際、片方が約30mm×30mmの白金板に繋がったリード線を該積層膜付きガラス板の膜面に取り付け、該白金板を溶液に浸漬したところ、白金板から積層膜付きガラス板に向かって最大約0.3mAの電流が約20秒間観測された。このことは、 TiO_2 膜面で光のエネルギーによる何らかの化学反応が起こっているものと推察される。

【0070】また、該透明積層体は、前記JIS R 3221等による試験の結果、実施例1と同様に、めざす光学特性と耐摩耗性を有し、しかも耐薬品性や耐候性等各種耐久性にも優れたものであった。

【0071】実施例3

板厚が約3mmであるクリアのフロートガラス板(屈折率 n_0 = 約1.5)を巾約3.8mで製板速度約7m/分の条件で生産しているフロートガラス製造ラインにおいて、該ラインの製板用ティンバス内の最終トップロールから約12m下流に第1のCVD ノズルを、また約15m下流に第2のCVD ノズルを、ティンバス出口から約2m下流に第3のCVD ノズルをそれぞれ配置した。

【0072】第1のCVD ノズルでは、アルミニウムアセチルアセトナート〔日本化学産業(株); ナーセムアルミ〕200g/分、0.3%のオゾンを含む露点0℃の空気2nm³/分でなる反応ガスを用い、厚さ d_{1-1} が約80nmの Al_2O_3 膜である透明膜を成膜した。該 Al_2O_3 膜の屈折率 n_{1-1} は約1.62であった。

【0073】第2のCVD ノズルでは、モノブチルトリクロロ錫〔 $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$ 、キシダ化学(株)製〕1kg/分、前記空気5nm³/分、水蒸気50g/分、フッ化アンモニウム50g/分、エチルアルコール100g/分でなる反応ガスを用い、厚さ d_{1-2} が約250nmのF-Sn O_2 膜(フッ素ドーパ酸化錫膜)である透明導電性被膜を成膜した。該F-Sn O_2 膜の屈折率 n_{1-2} は約1.87であった。

【0074】第3のCVD ノズルでは、前記チタニウムテトライソプロポキシド 500g/分、露点-30℃の空気2nm³/分、露点-60℃の窒素2nm³/分でなる反応ガスを用い、厚さ d_2 が約150nmの TiO_2 膜を成膜した。該 TiO_2 膜の屈折率 n_2 は分光測定から求めると約2.3程度であった。

【0075】得られた TiO_2 膜(150nm) / F-Sn O_2 膜(250nm) / Al_2O_3 (80nm) 膜付きガラス板について、実施例1

と同様に、前記分光光度計による測定とJIS Z 8722及びJIS R3106又はJIS Z 8701により求めたところ、膜面側の可視光反射率は約15%、可視光透過率は約76%、可視光透過の主波長は約530nm、刺激純度は約9.0%であった。また、反射光はほとんど無色透明の外観を呈するものであり、かつ前記ヘイズ値測定器によるヘイズ値は約0.5%であった。十分に住宅や車輛の窓や鏡等に使用できるものであった。

【0076】さらに、該透明積層体のTiO₂系被膜面に、実施例1と同様に、ヘイズ値が約3%程度となるようにステアリン酸を塗布し、500W高压水銀灯の光を照射したところ、約15分間後には約1%以下に減少し、光のエネルギーによって有機物を分解する機能があることが認められた。

【0077】また、該透明積層体は、実施例1と同様に、めざす光学特性と耐摩耗性を有し、しかも耐薬品性や耐候性等各種耐久性にも優れたものであった。

比較例1

実施例1における酸化アルミニウム(Al₂O₃)膜をシリカ(SiO₂)膜に変えた以外、実施例1と同様に成膜した。

【0078】シリカ(SiO₂)膜は、珪酸エチル15g/分、0.3%のオゾンを含む露点-30℃の空気15nl/分、亜磷酸エチル0.5g、エチルアルコール5gでなる反応ガスを用い、厚さ約50nmのSiO₂膜を成膜した。該SiO₂膜の屈折率は約1.45であった。

【0079】得られたTiO₂(140nm)/SiO₂(50nm)膜付きフロートガラス板について、X線回折に掛けるとアナターゼ型結晶の存在が確認され、実施例1と同様の光照射試験を実施したところ、TiO₂膜面で光のエネルギーによる何らかの化学反応が起こっているものであった。

【0080】また、実施例1と同様に、前記分光光度計による測定とJIS Z 8722及びJIS R3106又はJIS Z 8701により求めたところ、可視光透過率は約55%、膜面側の可視光反射率は約38%であって、かつ反射光は青色と赤紫色が油膜状でまだら状に混在し非常に見苦しいものであり、可視光透過の主波長は約420~680nm、刺激純度は約24~59%であって、場所によってバラツキが大きく、到底透明なめざす外観とは言えないものであった。

【0081】比較例2

実施例1における第1の膜である酸化アルミニウム(Al₂O₃)膜を省き、第2の膜であるTiO₂膜のみを実施例1と同様にガラス板表面上に直接約140nmの膜厚で成膜した。

【0082】得られたTiO₂膜付きフロートガラス板について、X線回折に掛けるとアナターゼ型結晶の存在が確認され、実施例1と同様の光照射試験を実施したところ、約60分間程度経過してもヘイズ値は1%以上であり、前記各実施例に比べ光活性が弱いものであった。

【0083】また、該TiO₂膜付きフロートガラス板の外観は、前記分光光度計による測定をすることもなく、比較例1と同様に、油膜状でまだら状の光彩色を呈し非常に見苦しく、到底透明なめざす外観とは言えないものであった。

【0084】比較例3

大きさ約100mm×100mmで、予めシリカコートされたSiO₂膜付きガラス板を、電気炉で約600℃に加熱した。該SiO₂膜の膜厚は約20nm、屈折率は約1.45であった。

【0085】チタニウムテトライソプロポキシドを10wt%溶解したジクロロメタン溶液を塗布液とし、該加熱ガラス板表面上に、該塗布液をハンドスプレーガンで約20ml吹き付け成膜した。該TiO₂膜の屈折率は分光測定のデータから求めると約2.30前後程度であった。

【0086】得られたTiO₂/SiO₂膜付きガラス板の外観は、比較例1と同様であり、非常に見苦しいものであった。また、前記JIS試験による耐摩耗性については、試験後の可視光線透過率の変化が約10%を超えるものとなる等、著しく弱い膜であった。

【0087】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、ガラス基板上にガラス基板と光活性半導体被膜の屈折率の間にある中間屈折率を有する透明被膜と光活性半導体被膜を順次積層被膜した積層膜としたことにより、透明でかつ無光彩色ならびに光触媒機能をバランスよく備え、しかも表面性と形状性に優れた透明積層体を、断熱性や導電性をも付与しつつ効率よく製造できる等、建築用窓ガラスをはじめ、自動車等車両用窓ガラス、あるいは船舶用や航空機用の窓ガラス等、各種ガラス物品に採用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C03C 17/34

C23C 16/30

E06B 9/24

識別記号

F I

C03C 17/34

C23C 16/30

E06B 9/24

Z

A